# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

# **OPERATION OF FUEL CELL**

Patent Number:

JP63236270

Publication date:

1988-10-03

Inventor(s):

KURODA OSAMU; others: 08

Applicant(s)::

HITACHI LTD

Requested Patent: / [] JP63236270

Application Number: JP19870068888 19870325

Priority Number(s):

IPC Classification:

H01M8/04

EC Classification:

Equivalents:

# **Abstract**

PURPOSE:To fast elevate temperature up to an appropriate temperature for operation at startup and maintain the appropriate temperature range during operation by burning one of selected analytes containing methanol, methanol aqueous solution and methanol with catalyst outside a cell to feed combustion gas to a desirable position inside the cell.

CONSTITUTION: By feeding fuel through a valve 12 and feeding air through a valve 9 driven by an air supplier 6 such as fan to a catalyst combustion heater 2 provided in an anolyte circulation flow route 16, methanol is burnt. The combustion heat is transmitted to the anolyte circulating in a catalyst combustion heater 2 through a heat transfer surface. By the arrangement, a fast temperature increase to appropriate temperature enables a fuel cell at startup to get in a specific output operation, maintaining an appropriate temperature range even in cold environment.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# ⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-236270

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988)10月3日

H 01 M 8/04

S-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

図発明の名称 燃料電池の運転方法

②特 願 昭62-68888

②出 願 昭62(1987)3月25日

⑫発 明 者 黒 田 修 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内

<sup>60</sup>発 明 者 江 原 勝 也 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

**砂発 明 者 高 橋 燦 吉 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研** 

究所内

⑫発 明 者 土 井 良 太 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

⑪出 顋 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

9代理人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

m === m

1. 発明の名称

燃料電池の選転方法

- 2. 特許請求の範囲
  - 1. メタノールを燃料とし破酸を電解質とする酸 性電解質型燃料電池において、起動時における 昇温あるいは運転中の温度の適正な範囲への維 持を、メタノール、メタノール水溶液、及び タノールを含むアノライトからなる群から選ば れた少なくとも1つを電池外で触媒燃焼し、燃 焼ガスを電池内の所望位置に供給するメタノー ル燃料電池の運転方法。
- 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は燃料電池による発電方法に係わり、特にその起動時および選転時における温度関整方法に係わる。

〔従来の技術〕

燃料電池は、燃料および酸化剤の反応エネルギーを直接電気エネルギーとして取出すもので、発

世効率が高く、騒音、振動も少なく、排ガスもクリーンであるため、新発電方式として期待されている。特に、メタノールを燃料として破験等を電解質とする酸性電解質型メタノール燃料電池(以下メタノール燃料電池という)は、常圧かつ比較的低温(約60℃)で運転され、小形化も容易であるため、中小容量の電源として広範な用途が開けている。

の酷寒地で使用されることも往々にしてある。このような条件下では、起動に時間を要することは もとより、定常運転時においても燃料電池の発熱 のみで適正な選転温度を維持することが困難な場合がある。

また、特別昭57-80673 には、後述の空気極酸

温度域に維持する方法を提供することにある。 【問題点を解決するための手段】

上記目的は、メタノール燃料電池の燃料に使用するメタノールを電池外で触媒燃焼させ、その燃焼然により後述のアノライトを加熱することにより達成される。

上記は、発電の継続のために後述するアノライトに補給されるメタノールもしくはメタノール水溶液、さらにはアノライト中のメタノールを燃焼させることにより達成される。

また、被体もしくは溶液状メタノールのみならずこれらから気化した気体状メタノールを燃焼させることによつても違成できる。

さらに、メタノールの燃焼熱を、伝熱面を介してあるいは直接アノライトに伝達することにより 造成できる。

さらに、メタノールの燃焼の開始および停止を含む燃焼量の制御は、酸化触媒へ供給する酸化剤としての空気の供給量を制御することで達成される。

また、電池の運転中(発電中)ではこの方法は適用できない。

[ 発明が解決しようとする問題点]

本発明の目的は、上記従来の問題点を解決し、 外部のエネルギー源に依存することなく、燃料電 池の起動に際しては選転適正温度まで急速に昇温 してすみやかに所定出力の選転に入ることができ、 寒冷な環境条件下における選転においては適正な

# (作用)

酸性電解質型メタノール燃料電池にては、 一般にアノライトと称するメタノールと硫酸の混合水溶液を電池のメタノール種(アノード) 合水溶液を電池のメタノール種(アノード) に供給して発電を行わしめる。通常アノライトは 循環槽を介してポンプ等の循環が限にれ、発電に がのメタノール(極)との間に循環するより、発電に はり消費されるメタノール量に相当するより れる水と共に)アノライトに補給することにより メタノール濃度を一定に保ち発電状態を維持する。

前述の如く、発電を円滑に行なわしめるためには電池温度を適正に保つことが有効で、これは主としてアノライトの温度を適正に保つことにより 建成される。適正温度は、遅転条件にもよるが、 運転電流密度(単位電極面積あたりの電流密度) が40~60mA/cdの場合およそ40~60℃

本発明は、アノライトに補給されるメタノール

あるいはメタノール水溶液、さらにはアノライト 中のメタノールを触媒燃焼させて、その燃焼熱に より、起動時にはアノライトを昇温、運転中には その温度を選転に適正な範囲に維持するものであ る。

本発明による燃焼においては、メタノールを放 媒の存在下で直接空気酸化する。触媒には、 後述 の各種の組成、構成および形状のものが適用でき る。

本発明の方法では、触媒とメタノールの存在下に空気を送ることによりメタノールを自然発火させ、燃焼量すなわち加熱量は空気供給量で調節する。従つて、本発明の方法では、着火源は不要であり、燃焼量の調節も容易に行なえる。

#### (実施例)

# 突施例 1

以下、本発明の一実施例を第1図により説明する。本実施例は、燃料としてアノライトに補給されるメタノールもしくはメタノール水溶液を使用するものである。

つては、触媒層にメタノールが存在する状態で空 気の供給を開始し、触媒の作用で自然着火させて **春熟を開始する。また、燃焼の停止にあたつては** 空気の供給を停止して容易に発熱が停止する。さ らに、弁9の開度制節により供給空気量を調節す ることにより発熱量は容易に調節できる。燃料の 触媒燃焼加熱器2への供給量が、弁2の開閉およ び開度調節により達成できることは言うまでもな い。触媒燃焼加熱器2から排出される排ガスは、 弁10を通じて系外へ排出される。また、この排 ガスは温度が高いため、弁11を通じて燃料電池 本体1へ供給することにより、熱の利用効率が向 上する。なお、第1図においては二つの空気供給 手段5,6が設けられているが、一つの供給手段 で、発電のための空気供給と、燃焼のための空気 供給を行わしめることも可能なことは言うまでも ない。以上の方法により、電池起動時の急速な昇 温による急速発電と、寒冷環境下における安定な 遊転が可能となる.

# 实施例2

第1図において、燃料低池本仏1にはアノライ ト循環槽3を介してポンプ等のアノライト供給手 段7により、アノライト流路6を通じて、アノラ イトが頻双される。また、燃料電池本体1には、 空気がファン等の空気供給手段5により流路14 を通じて供給される。この、メタノールおよびや 気の供給で電池本体は発電を行う。燃料メタノー ルあるいはメタノール水溶液が燃料貯槽 4 から燃 料流路15および弁13を通じてアノライト循環 付 3 に供給され、発電が継続される。アノライト の循環流路16内に触媒燃焼加熱器2が設けられ る。触媒燃烧加熱器2には触媒が収められており、 井12を通じて燃料を、ファン等の空気供給手段 6により弁9を通じて空気を供給することにより メタノールを燃焼させる。燃焼熟は触媒燃焼加熱 器2内を流通するアノライトに伝熱面を通じて伝 えられる。以上により、アノライト温度が上昇し、 温度の高いアノライトが燃料電池本体1内を頒煙 することにより燃料電池本体温度すなわち電池辺 転温度が上昇する。メタノールの燃焼開始にあた

第2図に、本発明の他の実施例を示す。本実施 例は触媒燃焼の燃料としてアノライトを使用する ものである。

第2回において、燃料電池本体1にはアノライ ト循環槽3を介してポンプ等のアノライト供給手 段7により、アノライト流路6を通じて、アノラ イトが循環され、また、燃料電池本体1には、空 気がフアン等の空気供給手段5により流路14を 通じて供給され、電池本体で発電を行い、燃料メ タノールあるいはメダノール水溶液が燃料貯槽 4 から燃料流路15および弁13を通じてアノライ ト循環槽3に供給され、発電が離続されるのは第 1 図の場合と同様である。また、アノライトの栃 環流路16内に内部に触媒を収めた触媒燃焼加熱 器2が設けられるのも第1回の場合と同様である。 本実施例と前述の実施例1との最大の相異点は、 触媒燃焼加熱器2内において触媒とアノライト中 のメタノールが直接接することにある。すなわち、 本実施例では触媒別とアノライトを接触させつつ フアン等の空気供給手段6により非9を通じて空

気を供給することによりアノライト中のメタノー ルを燃焼させる。この場合、メタノールを反応に 関与させる方法としてアノライトを勉媒と接触さ せる方法と、アノライトと気液平衡状態にある気 体状態のメタノールを触媒と接触させる方法の 2 方法があるが、本実施例はこの両者を包含するも のである。本法によれば、メタノールの燃焼熱が 直接アノライトに伝えられるため、熱利用効率が 向上し、同時に熱応答性が向上するため温度調節 新度が向上する。また、触媒燃焼加熱器2への燃 料供給手段も不要となる。触媒燃烧加熱器2への 空気供給の開始と停止で、加熱の開始と停止が、 空気量の調節で加熱量の調節が行なえることは、 前述の実施例の場合と同様である。触媒燃焼加熱 器2の排ガスを燃料電池本体に通じることにより 熱利用率が向上することも同様である。

以上の方法によれば、触媒へ燃料供給手段が不要で、しかも、熱効率良くかつ熱応答性良く、電 池の昇温と遅転温度の調節が可能となる。

[発明が解決しようとする問題点]

るプロアの一部の空気を供給することにより、触 媒上でメタノール液体と空気が燃焼反応し、燃料 タンクの温度を高くすることができた。これは、 電池の起動時のみならず、電池を予熱し作動温度 に維持する方法においても有効である。

以下に、撥水性触媒について及び反応メカニズム等を脱明する。

本発明で用いる撥水性触媒は、板状、同筒状、チューブ状、波形板状など膜状を有し、気体透過性と液体非透過性を有する担体と前記膜状担体の少なくとも片面に担持された固体の触媒活性成分とを有する。これは、片面に液体を存在させ、もう一方の面に気体を通ずる場合で考えると、液体と気体が前記触媒の表面で触媒し、反応場を形成、いわゆる三相界面を形成することになる。

第4図(a), (b)は、本発明の触媒を模擬 した模式図である。撥水性触媒23は、撥水性物 質および/あるいは炭素担体等と撥水性物質の混 合担体24に、触媒活性成分25を担持させたも のからなる。この撥水性触媒の片面に液体8を存 本発明では、メタノール中のメタノール又はア ノライト中のメタノールのように水溶液に酸化剤 の存在下で自燃する物質を含有するものについて は、その物質の触媒燃焼により、内部から自然に より水溶液等の加温及びコントロールができるこ とに着目した。

[問題点を解決するための手段]

これは、酸化剤の存在下で燃焼する物質を含有する水溶液と酸化剤(空気および/あるいは酸素)の間に撥水性触媒を介在、あるいは上記水溶液中に撥水性触媒を充填し、酸化剤を通気させ、触媒上で気・液の燃焼反応を進行させ、水溶液自体を内部から加温させるとともに装置(反応器:タンク等)を加温及び温度コントロールすることを可能にしたものである。

本発明者等は、メタノールを含んだ電極が、空気中でメタノールを燃焼し、その温度が上昇することに着目し、これを気・被反応に有効な撥水性を有する触媒へと進展させることに成功した。この撥水性触媒を燃料タンク内に設置し、電池にあ

在させると、撥水性により液は弾かれる一方、駅水的な触媒活性成分25の表面を覆うことになる。このもう一方の面に気体(空気)19を通ずると、触媒活性成分25上で気・液が反応(触媒燃烧)する。

触媒 C H a O H + 3 / 2 O 2 → C O 2 + 2 H a O ····(1) この反応熱により被体を加温、すなわち内部より 加温するものである。

きより、すみやかに進行する。特に白金にルテニウム、スズ、レニウム、イリジウムなどが有効である。さらに、前述したように反応面積を多くするために上記金属を炭素担体などに分散含有させることが有効である。

担体への担持方法は、沈着法,含浸法,インターカレント法,混合法等の一般の担持法が可能である。

メタノール燃料電池の場合を考えてみると、触 媒上での燃焼反応を制御する手段としては、供給 する空気および/あるいは酸素を制御するのが有 効である。これにより、加温及び温度コントロー ルが簡単に達成できる。

第7図にそのシステムの1例を示す。アノライドのシステムの1例を示す。アノライト18を、もう一方の面に空気19を低に空気19を位に空気19を位に空気19を位に空気19を使知し、制御器29により検知し、制御器29にように空気供給量をフィーブに設定の温度する。また、撥水性触媒を発出で発展した例である。これらは撥水性触媒を1個使用、例えば近水、第9図に示すように複数個使用、例えば近水を複数個並行に配列するのも有効である。

以上の本発明の方法によれば気・液の触媒上での触媒燃焼させることにより、反応に使用する水溶液の加温及びコントロールが可能となり、これにより反応装置等の温度の加温。コントロールが

ルオロエチレン、フツ化風鉛、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等を用いることができる。これらについては、例えば多孔質のポリテトラフルオロエチレンの称いシートやチューブ、 炭素物質を~80wt%を含有したポリテトラフルオロエチレンのシート、イオン交換膜などが市 販されているので、これを担体に用いて触媒活性 成分を担持させるのが簡便である。

これら撥水性触媒の構成例は、前述した形状のように表面と裏面あるいは外表面と内表面のあようにも、関面に通ずる細孔を有すればよい。この場合には液側に触媒活性成分が担持されていると有効である。上記の構成が本発明の粒状を増切になるとのであるが、他を見いませるのである。これらの使用状態の1例として関係体をある。であるのである。で気体を通ずるもの、第6回は極水性触媒を充環しこれに気体を通ずるもの、第6回は極水性触媒を充環しこれに気体を通ずるものである。

可能となる。本発明は、湿式の触媒燃焼であり、 内部の熱を使用するほかに類をみない新規な提案 である。

# 〔 実 施 例 〕

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。

# く実施例3>

- (A)多孔質のポリテトラフルオロエチレンシートの厚さ50μmの膜に塩化白金塩と塩化ルテニウムのエタノール溶液を含浸させ乾燥させる。これを水素雰囲気中で150℃で2時間保持して還元した。触媒活性成分としての白金及びルテニウムの担持量は、6.1wt%及び3.3wt%であつた。これを、撥水性触媒Aとする。
- (B)多孔質のポリテトラフルオロエチレンのチューブ (外径 5 mm, 内径 4 mm) を用いる以外は、 撥水性触媒 A と同じ方法でチューブ状の撥水性 触媒 B を得た。白金及びルテニウムの担持無は、 5.5 w t %及び3.0 w t %であつた。

む多孔質のポリテトラフルオロエチレンのシートをアルカリ水溶液中(60℃)に入れ、これに塩化白金酸、塩化ルテニウム及びホルムアルデヒドを含有する水溶液を滴加し、湿式で塩化白金酸と塩化ルテニウムを還元担持した。これを水洗後、乾燥し撥水性触媒を得た。このときの白金量及びルテニウム量は、2.5 mg/cd 及び1.3 mg/cd であつた。これを樹水性触媒Cレする。

(D)触媒活性成分を白金とスズとする以外は撥水性触媒Cと同じ方法で、撥水性触媒Dを得た。 白金及びスズの担持量は3 mg/cd及び2.5 mg

#### く比較例-1>

- (E) 炭素質繊維のシートを用いる以外は撥水性触 媒Aと同じ方法で、触媒Eを得た。白金及びテ ニウムの担持量は2.0 mg/cd及び1.1 mg/cd であつた。
- (F)チタニア担体を用いる以外は撥水性触媒 Aと 同じ方法で、触媒Fを得た。白金及びルテニウ

第6回に示す装置で実施例-4と同様に水溶液の温度を測定した。撥水性触媒23を金網27内に位置させ、これにメタノールを含む水溶液100m2を入れる。空気は、3Gのガラスフイルタを通して100m2/min で供給した。水溶液の温度は、空気供給前が16℃、空気供給後2分で60℃であつた。

# く比較例-2>

触媒E及びFを用いる以外は、実施例-5と同じ方法で実験した。その結果、触媒Eでは空気供給前の水溶液温度が15℃で、空気供給後5分で14℃であつた。同様に触媒Fでは空気供給前が16℃で、空気供給後5分で16℃であつた。

# 〈奖施例-6〉

概略第7図の系統を有するメタノールを直接燃料とするメタノール燃料電池のアノライト循環情 3内に撥水性触媒23を第9回のように直列設置し、燃料水溶液の温度とともに電池の出力を測定した。

発電系は電池本体 (積層電池) 1とアノライト

ムの担持量は、1.5 mg/cd及び0.8 mg/cdで あつた。

#### く実施例ー4)

撥水性触媒 A , C , D を用いてメタノール10%を含む水溶液と空気を接触させ、触媒燃烧反応を行い、その時の水溶液の温度を調べた。測定には、第5 図に示す反応装置を用いた。反応槽内に、撥水性触媒 A を設置し片面にメタノール10 w t%を含む水溶液18を100m a 入れ、もう一方の面に空気を100m a / min で供給した。水溶液の温度は空気供給前は17℃であり、空気供給後4分後は60℃であつた。

同様に、撥水性触媒Cを用いた場合は、水溶被の温度が空気供給前16℃、空気供給後4分後で58℃であった。

同様に、撥水性触媒 D を用いた場合は、水溶液の温度が空気供給前 1 5 ℃、空気供給 4 分後で 6 0 ℃であつた。

# く実施例 - 5 >

撥水性触媒 B を長さ 5 皿に切つたものを用いて

循環博3・アノライト供給ポンプ7、空気供給ブロア5から成り、撥水性触媒での燃焼反応の空気 量をコントロールするために制御部29で備えた。アノライト循環槽内の燃料はメタノール1・5moを / a 一碗酸1・5moを / a であり、メタノール濃度がほぼ1・5moを / a になるように逐次メタノールを添加した。電池は、電流密度として60m A / cdで速転した。その結果、電池運転後5分での水溶液温度は60℃であり、電池電力は100 Wであった。

# く比較例 - 3>

燃料タンク内に撥水性触媒は設置しない以外は 実施例ー6と同じ方法で燃料電池を運転した。その結果、運転後30分で、燃料水溶液の温度は 40℃であり、電池電力は60℃であつた。

# く実施例ークン

実施例-6において、あらかじめアノライト術 環構に触媒燃焼用の空気を供給し50℃にしてお く以外は、実施例-6と同じ実験した。その結果、 運転後5分後において燃料水溶液温度は60℃で あり、電池電力は100Wであつた。 実施例8

第3図に、本売明のさらに他の実施例を示す。 本実施例はアノライト中に酸化触媒を懸濁させ、 この触媒懸濁アノライトと酸化剤としての空気を 接触させることによりアノライト中のメタノール を燃焼させる。

明の燃焼方式を適用することにより、上記のメタ ノール燃料電池の選転温度の調節を容易に行なう ことができる。

# 4. 図面の簡単な説明

第1回ないし第3回及び第7回は本発明の実施例を示すフロー図、第4回は本発明で用いる撥水性触媒の作用を説明する模式図、第5回,第6回,第8回及び第9回は本発明で用いる撥水性触媒設置の水溶液加温装置の概略図である。

1 … メタノール燃料電池本体、 2 … 触媒燃焼加熱器、 3 … アノライト循環槽、 4 … 燃料貯槽、 5 ~6 … 空気供給手段、 7 … アノライト供給手段、

14…空気流路、15…燃料流路、16…アノライト流路、18…アノライト、19…空気、23 …撥水性触媒、24…担体、25…触媒活性成分、26…ガラスフイルタ、27…金鋼、28…温度 センサ、29…制御部。

代理人 弁理士 小川勝男

いては前述の実施例1および2と同様である。

以上の実施例の方法においては、触媒燃焼加熱機が不要となりしかもメタノールの燃焼熱が直接アノライトに伝えられるため熱利用率が高く熱応称性も自転となる。

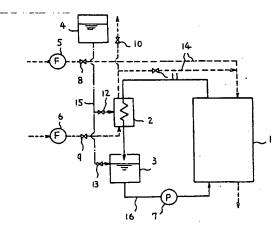
# (発明の効果)

以上の本売明の方法によれば、外部のエネルギー派に依存することなく、燃料電池の起動に際しては運転適正温度まで急速に昇温してすみやかに所定出力の選転に入ることができ、寒冷な環境条件下における選転においては適正な温度域に維持することができる。

また、昇温速度の調節、あるいは温度と調節が、すなわち、メタノールの着火および消火と燃焼量の調節が、燃焼空気供給量の調節により容易に達成できる。

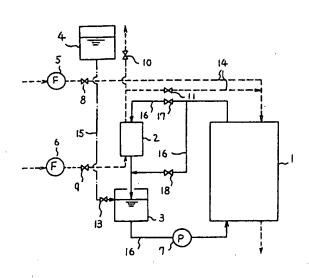
また、本発明によれば、水溶液に含まれる還元 性物質を空気等の酸素を含む気体により容易に燃 焼させることができ水溶液を効果的に昇温できる。 例えば、メタノール燃料電池のアノライトに本発

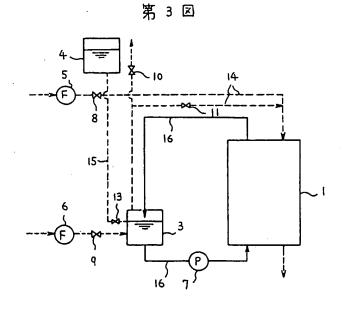


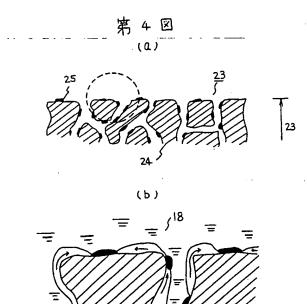


1 --- 171-ル瓜料電池本体 2 --- 触啄瓜焼加熱器 3 --- ア174 作 1 表 相 4 --- 塩気供給手投 7 --- ア194 ト供給手投 1 --- 皇気洗路

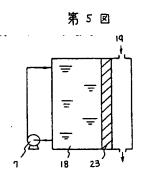
15 --- 庶料流路 16 --- 9/91 / 流路

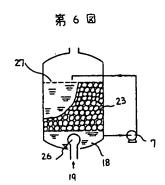


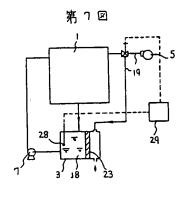


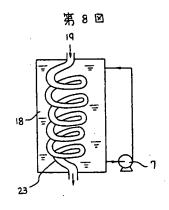


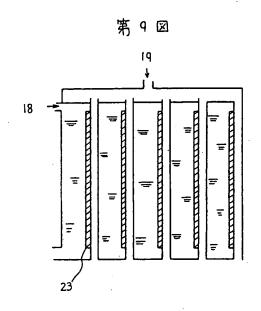
19











第1頁の続き	•	
②発 明 者	小川 敏雄	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
②発 明 者	熊 谷 輝 夫	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑫発 明 者	加 茂 友 一	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑫発 明 者	大 嶽 克 基	茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日 立工場内
⑫発 明 者	池 本 徳郎	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 株式会社日立製作所内